

2/5/2 (Item 1 from file: 347)

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02014883

DYEING METHOD FOR FILM OR MOLDED BODY

JP 6-86142B2

PUB. NO.: 61-228983 [JP 61228983 A]

PUBLISHED: October 13, 1986 (19861013)

INVENTOR(s): HANDA NOBUYOSHI

MASUDA YUTAKA

NAKAMURA TERUO

APPLICANT(s): TORAY IND INC [000315] (A Japanese Company or Corporation),
JP (Japan)

APPL. NO.: 60-069216 [JP 8569216]

FILED: April 03, 1985 (19850403)

INTL CLASS: [4] B41M-005/00; B41J-003/04; D06P-007/00

JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS.-- Business Machines); 15.9
(FIBERS -- Other)

JAPIO KEYWORD: R105 (INFORMATION PROCESSING -- Ink Jet Printers); R125
(CHEMISTRY -- Polycarbonate Resins)

JOURNAL: Section: M, Section No. 568, Vol. 11, No. 74, Pg. 11, March
06, 1987 (19870306)

ABSTRACT

PURPOSE: To contrive the prevention of blurring of an ink and enable a fine pattern to be obtained with high quality, by gelling or solidifying an ink through an ionic reaction, when jetting an ink onto a film or a molded body.

CONSTITUTION: When applying an ink comprising a dye or pigment and having a viscosity of not higher than 200cp to a film or molded body by an ink jet system, the ink is gelled or solidified through an ionic reaction on the surface of the film or molded body. A highly color forming dye or pigment and an anionic compound capable of being gelled or solidified are incorporated in the ink, and a compound for gelling or solidifying the ink is given to the film or molded body. As the dye or pigment, a water-insoluble one is more effective than and preferable to a water-soluble one. Accordingly, fine images with high fastness and excellent color development property can be obtained while preventing blurring of the ink.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-86142

(24)(44)公告日 平成6年(1994)11月2日

(51)Int.Cl.

B 4 1 M 5/00

識別記号

B 8808-2H

E 8808-2H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

発明の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願昭60-69216

(22)出願日 昭和60年(1985)4月3日

(65)公開番号 特開昭61-228983

(43)公開日 昭和61年(1986)10月13日

(71)出願人 999999999

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 半田 信義

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 増田 豊

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 中村 暉夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

審査官 深津 弘

(56)参考文献 特開 昭60-46288(JP, A)

特開 昭59-155088(JP, A)

特開 昭59-133273(JP, A)

(54)【発明の名称】 フィルムまたは成型物の染色方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $-COO^+M$ 、 $-SO_3^-M$ 基(ここでMは1価の金属、アンモニウム、アミン)を有しない水不溶性染料を含有する粘度200cp以下のインクを、インクジェット方式により、フィルムまたは成型物に付与するに際し、フィルムまたは成型物を金属塩またはカチオン系物質の少なくとも1種で前処理または同時付与し、インクにアニオン系ゲル化糊剤、アニオン系ゲル化樹脂またはアニオン系分散剤を含有したものをを用いることを特徴とするフィルムまたは成型物の染色方法。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明はフィルムまたは成型物をインクジェットするに際し、固化が早く滲みが防止された、高堅牢度でしかも繊細な図柄を得る方法に関する。

2

(従来の技術)

インクジェット記録法は種々の記録吐出方式として、公知の加圧振動型、オンデマンド型、静電加速型、バブルジェット型がある。インクの小滴を発生させ、それらの一部若しくは全部を紙などの被記録材に付着させて記録を行なうものである。

近年、カラーインクジェット技術の進展に伴ない、特開昭54-18975などに見られる様に布帛の捺染に適用することが試みられている。

10 一方、被印捺物がフィルムまたは成型品の様に非吸収性物質の場合、インクの乾燥が著しく遅く滲んだり、接触などにより汚れたりする問題がある。このためフィルム表面にインク吸収層を設けることが提案されている。さらに特開昭59-174382においてはD-ソルビトールとベンズアルデヒド縮合物のように多価アルコールとのゲル

BEST AVAILABLE COPY

化力により記録液の定着をはかることが提案されている。本発明者らの検討によるとこれらの公知技術は次のような欠点を有する。

(1) インク吸収層の透明性及耐水性、耐久性が十分でない。

(2) ゲル化反応が遅く定着性が十分でない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明はフィルムや成型物のインクジェットでの着色に際し、高堅牢度を有し、しかもインクの滲みが防止された、定着性が良く、発色性の優れた繊細な図柄を得る方法を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、

$-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 基(ここでMは1価の金属、アンモニウム、アミン)を有しない水不溶性染料を含有する粘度200cp以下のインクを、インクジェット方式により、フィルムまたは成型物に付与するに際し、フィルムまたは成型物を金属塩またはカチオン系物質の少なくとも1種で前処理または同時付与し、インクにアニオン系ゲル化糊剤、アニオン系ゲル化樹脂またはアニオン系分散剤を含有したものをを用いることを特徴とするフィルムまたは成型物の染色方法である。

本発明はフィルムまたは成型物をインクジェット染色するに際し、従来の欠点を改善し、高発色でしかも、繊細な図柄を得る方法を鋭意検討し、本発明に到達した。即ち、本発明はインクには高発色性の染料およびアニオン系のゲル化または凝固可能な化合物を含有せしめ、フィルムまたは成型物には該インクをゲル化または凝固せしめる化合物を付与するものである。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明においては、インクとして $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 基(ここでMは1価の金属、アンモニウム、アミン)を有しない水不溶性染料を含有するものをを用いる。水不溶性染料とは分散染料、バット染料、油溶性染料等であり、顔料とは実質的に親和性を有しない着色剤である。染料としては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、アセテートなどに親和性を有する分散染料が発色性の面で最も好ましく用いられる。

本発明においてはフィルムまたは成型物にインクジェット方式により着色液を付与するに際し、イオン反応によりインクをゲル化または凝固させることを特徴とする。ここで「イオン反応によりインクをゲル化または凝固させる」という意味は $-\text{COO}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ 、 $-\text{OSO}_3^-\text{M}^+$ などの基をもつ水溶性または分散性物質のM⁺イオン(ここで

Mは1価の金属、アンモニウム、アミン)を多価金属などの他の金属塩やカチオン物質によって置換しゲル化または凝固せしめることをいう。この方法は凝固力が強く、速度が速いのが特徴である。この目的のため本発明においてはインク中に染料とは別にアニオン性の水溶性または水分散性ポリマまたはアニオン性分散剤などのイオン性物質を添加し、フィルムまたは成型物表面にイオン性物質をゲル化または凝固させる物質を付与しておくことが重要である。

10 アニオン系の水溶性ポリマとしてはアルギン酸ナトリウム、アルギン酸、ペクチン等の天然糊料、またはポリアクリル酸系の合成糊料、水分散性ポリマーとしてはポリエステル樹脂、ポリアクリル酸系樹脂が挙げられる。被染物がポリエステルフィルムの場合はインクの接着性の面で、ポリマーとして水分散性ポリエステル樹脂が良い。また、分散剤としては染料との親和性が高く、疎水基として芳香環を3ヶ以上有するものがよく、例えばトリステレン化フェノールのエチレンオキサイド付加物の硫酸エステル塩が特によい。

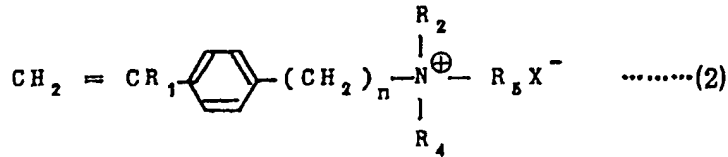
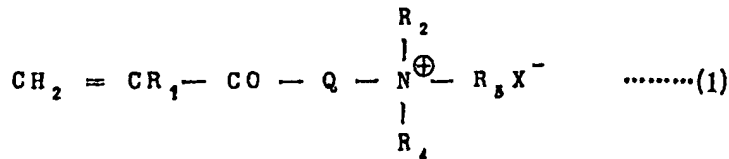
20 フィルムまたは成型物の表面でゲル化させるために、フィルムまたは成型物を金属塩やカチオン系物質の少なくとも1種で前処理または同時付与する必要がある。金属塩としては水溶性金属塩であり、1価または2価以上の多価金属塩であり、金属としてはNa, K, Zn, Mg, Ca, Ba, B, Alなどが挙げられ、塩としてはハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩が挙げられる。これらの中で特に、アニオン系の化合物(ゲル化糊剤・ゲル化樹脂)と結合力が強い金属はBa, Ca, Kであり、これらのハロゲン化物特に、塩化物が好ましく用いられる。

30 カチオン系物質とは、有機の含窒素カチオン系化合物であり、このような化合物の例としては、各種のアミン塩や第4級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤、第4級アンモニウム塩ポリマ、ポリアミン類などが挙げられる。

アミン塩類としては高級アルキルアミン塩、脂肪酸と低級アミンより得られるアミド型アミン塩類などが挙げられ、第4級アンモニウム塩としてはアルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩などの高級アルキルアミンから得られる第4級アンモニウム塩、脂肪酸と低級アミンから得られる第4級アンモニウム塩類などが挙げられる。

第4級アンモニウム塩型ポリマとしては次式(1)、

(2)で示される第4級アンモニウム塩含有ビニルモノマの重合物あるいは他モノマとの共重合物などが挙げられる。



R₁:HまたはC₁~C₆の低級アルキル基

R₂~R₄:C₁~C₆の低級アルキル基

Q:2価の置換基

X⁻:陰イオン

n:0~2の整数

次にポリアミン類としては、ポリエチレンジアミン、低分子多官能アミンとエピハロヒドリンなどのアミノ基に対しての多官能性化合物との反応生成物、ポリアミドポリアミン類などが挙げられる。

効果的なカチオン系化合物の前処理剤としてはポリアミン類またはポリアンモニウム塩類である。本発明のカチオン系化合物は好ましくは水溶性のものである。

前述した金属塩またはカチオン系物質を単独で使用してもよいが、好ましくは相溶性の良い、水溶性高分子材料との併用がよい。水溶性高分子材料とは澱粉、カゼイン、アルギン酸ナトリウム、ローカストビーン、CMC、MC（メチルセルロース）、グアーガム、タマリンド、ポリアクリル酸系、ポリアクリルアミド、PVA、ポリウレタン、酢酸ビニール等であり、使用する金属塩またはカチオン系物質により、変更する必要がある。最も効果の高い金属塩を用いる場合は、非イオン系のPVAやポリビニルピロリドンが好ましく用いられる。金属塩の量は、0.1%~30%、好ましくは0.5~10%である。水溶性高分子材料の使用量は付与方法により異なるが、一般的には0.1~50%、好ましくは2%~10%である。

付与方法は、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、スプレーコーティング法、ナイフコーティング法、グラビアコーティング法、インクジェット法等があり、塗布粘度により異なり、粘度が低い場合はロッドバーコーティング、逆に粘度が高い場合はナイフコーティング法が好ましく用いられる。また、凝固剤を配合した液をインクジェットにより直前または同時に付与しフィルム上で凝固させることもできる。

本発明の染料を用いた場合、固着・発色後は水溶性高分子材料を除去できるため、コーティングによる塗布量はあまり重要でなく、均一付与のみを考慮すればよい。

本発明は金属塩またはカチオン系物質で前処理された、フィルムまたは成型物をインクジェットするに際し、該

フィルムまたは成型物の表面でゲル化させるため、インク成中にアニオン系のゲル化糊剤、ゲル化樹脂あるいは分散剤を主成分とするが、それ以外に乾燥防止剤として、多価アルコール類や、物性調整剤（粘度、表面張力、電導度、pHなどの調整）、防腐剤、殺菌剤、酸素吸収剤、キレート化剤、顔料のバインダーを適宜添加された組成物であつても良い。また、フィルムや成型物はインクの吸収性がほとんどないため、速乾性を与える意味で低沸点の水溶性アルコール（メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール）などの低沸点水溶性溶剤をインク中に加えることができる。インクの粘度は200cp以下、好ましくは50cp以下、特に好ましくは10cp以下であり、粘度が低いほど、インクの吐出性は向上する。染料の粒度はインクの吐出性やインクの分散安定性の面より、1μ以下好ましくは0.5μ以下である。表面張力は30~60dyne/cmが好ましく用いられる。

染料をインクジェットした後は、もちろんそのままでもよいが高固着を得るためには、通常の乾燥、湿熱下で固着・発色処理をすれば良い。その後染色堅牢度を高めたり、柔軟にしたりする目的で、ソービング工程を組み入れ、不必要なものを除去することができる。

本発明でいうフィルムとはポリエステル、アセテート、ポリプロピレン、ポリカーボネート、セロハン、セルロイド等が挙げられ、成型物とはこれらで作られた成型品である。

（実施例1）

厚さ30μのポリエステルフィルム（東レ“ルミラー”）を使用し、このフィルムの表面に下記の金属塩を含有する液および比較としてPVAのみを含有する液（比較例1）をロッドコーターで厚さ10μになるように塗布し、前処理されたフィルムを得た。

（1）前処理

7

	A	B	C	比較例1
塩化カリウム	5部	—	—	—
塩化バリウム	—	5部	—	—
塩化カルシウム	—	—	5部	—
PVA(5%) (重合度300)	30部	30部	30部	30部
水	65部	65部	65部	70部

次いで、下記のインク組成を調整した。

(2) インク組成

	インクA	インクB
C.I Dispersed 86 liquid	10部	10部
エチレングリコール	30	30
水分散性ポリエステル樹脂* (30%)	—	10
イオン交換水	60	50

* 水分散性ポリエステル樹脂の組成は、

イソフタル酸	85%
スルホイソフタル酸	15%
ジエチレングリコール	100%
分子量約9000	

を調整し、インクを5 μ カットのフィルターで濾過し、次いで、真空中で脱気した。インクの粘度をE型粘度計100rpmで測定したが、インクA2.5、インクB2.7cpであつた。次にこのインクを用いて下記のインクジェット条件で染色を行なつた。

(3) インクジェット条件

インクジェット方式：オンデマンド型

ノズル径：60 μ

ノズルとフィルムとの距離：1mm

印加電圧：50V

解像度：8本/mm

付与後、白色紙を印捺フィルムと重ね紙への汚染性をチェックした。インクジェットでインクを付与後は乾熱200℃で60秒間固着処理を行ない、次いで80℃でソーピング処理を行ない、未固着染料や前処理剤を除去した。染色品のドット径(μ)を顕微鏡より観察し、長径を求め表1に示した。

(比較例)

前処理しないフィルムも同様な処理を行ない、比較例2として、表1に示した。

表1の結果、本発明の金属塩で前処理されたフィルムおよびインク中にアニオン系のゲル化樹脂を用いたものは、ドット径が小さく、滲みがなく、繊細なプリント図柄が得られた。また、インクの汚染性もなく良好であつた。一方、比較例1,2はドット径が大きく、繊細な画像は得られなかつた。

8

表1 ドット径(μ)

前処理の金属塩	インク組成			備考
	A(μ)	B(μ)	B(汚染性)	
未処理(ブランク)	400	400	大	比較例2
塩化カルシウム	380	200	小	本発明法
塩化バリウム	375	800	小	
塩化カリウム	395	205	小	
PVA	360	350	中	比較例1

(実施例2)

分散染料原本としてC.I Disperse Blue-87-10部をジスチン化フェノールのエチレンオキサイド付加物(10モル)の硫酸ナトリウムを原体に対し30%、イオン交換水60部、ガラスビーズ100ccを加え、サンドグラインダーで30時間分散化処理した。次いで、下記のインク組成を調整した。

C.I Disperse Blue-87 (10%)	50
ポリエチレングリコール (MW 400)	20
イオン交換水	30

以外は実施例1と全く同様な処理を行なつた。

(比較例)

比較例も実施例1と同様にPVA前処理(比較例3)および前処理無し(比較例4)を表2に乾物のドット径(μ)、染色堅牢度を求め表2に示した。

表2の結果より、本発明の金属塩とゲル化ないしは凝固を起す、アニオン系分散剤を用いたものを用いたものは著しくドット径が小さく、発色性が非常に良好であつた。しかも高分子材料が除去され透明性も良好であると同時に、固着処理がなされているため染色堅牢度も著しく良好であつた。

表2

前処理	ドット径(μ)	染色堅牢度		備考
		洗タク*	ドライクリーニング**	
未処理(ブランク)	420	5級	5級	比較例4
塩化カリウム	205	5級	5級	本発明法
塩化バリウム	190	5級	5級	
塩化カリウム	215	5級	5級	
PVA	365	4-5	4-5	比較例3

* 洗タク堅牢度：JIS L0884(A-2)

** ドライクリーニング：JIS L0860いずれも変褪色を示した。

(発明の効果)

50 本発明はフィルムまたは成型物をインクジェット染色す

るに際し、イオン反応により、インクをゲル化また凝固せしめ、インクの滲み防止を計るものであり、繊細で高品位の図柄が得られるのが特長である。また、付与後染

料を熱などでフィルムまたは成型物に固着させたものは、水や光などに対して堅牢性が高く、OHPフィルムなどの他に屋外用の各種用途に好適である。